

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) Nº de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 860 156

(21) Nº d'enregistrement national :

03 11338

(51) Int Cl⁷ : A 61 K 7/48

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 26.09.03.

(71) Demandeur(s) : L'OREAL Société anonyme — FR.

(30) Priorité :

(72) Inventeur(s) : VICIC MARCO et CASSIN
GUILLAUME.

(43) Date de mise à la disposition du public de la
demande : 01.04.05 Bulletin 05/13.

(73) Titulaire(s) :

(56) Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : Se reporter à la fin du
présent fascicule

(74) Mandataire(s) : BREVALEX.

(54) COMPOSITION COSMETIQUE COMPRENANT UN AGENT TENSEUR ET UN POLYMERÉ ETHYLENIQUE
SEQUENCE PARTICULIÈRE.

(57) La présente invention a trait à une composition cos-
métique, notamment antirides, comprenant dans un milieu
physiologiquement acceptable:

-au moins un agent tenser, ledit agent tenser étant
présent en une teneur allant de 0,01 à 20% du poids total de
la composition; et

-au moins un polymère éthylénique séquencé linéaire fil-
mogène non élastomère et non hydrosoluble, ledit polymère
étant présent en une teneur allant de 0,01 à 20% du poids
total de la composition.

Cette composition permet d'apporter aux matières cé-
ramiques auxquelles elle est appliquée un effet tenser réma-
gent.

FR 2 860 156 - A1



COMPOSITION COSMETIQUE COMPRENANT UN AGENT TENSEUR ET
UN POLYMERÉ ETHYLENIQUE SEQUENCE PARTICULIER

DESCRIPTION

5 DOMAINE TECHNIQUE

La présente invention a trait à une composition cosmétique, notamment une composition antirides, comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable, un agent tenseur et un polymère particulier 10 apte à engendrer une rémanence de l'effet tenseur induit par l'agent tenseur.

La présente invention a trait à l'utilisation de ce polymère particulier pour améliorer la rémanence de l'effet tenseur procuré par un agent 15 tenseur.

La présente invention a trait à l'utilisation de ce polymère particulier dans une composition comprenant une dispersion colloïdale de particules inorganiques pour prévenir le blanchiment de 20 la peau.

Enfin, la présente invention a trait à un procédé de traitement d'une peau ridée en appliquant sur ladite peau une composition telle que définie ci-dessus.

25 Le domaine général de l'invention est donc celui du vieillissement de la peau.

Au cours du vieillissement de la peau, il apparaît différents signes se traduisant notamment par une modification de la structure et des fonctions 30 cutanées. L'un de ces principaux signes est l'apparition de ridules et de rides profondes dont

l'importance et le nombre croissent avec l'âge. Le microrelief de la peau devient moins régulier et présente un caractère anisotrope.

5 ETAT DE LA TECHNIQUE ANTERIEURE

Il est courant de traiter ces signes de vieillissement par des compositions cosmétiques contenant des actifs susceptibles de lutter contre le 10 vieillissement, tels que les α -hydroxyacides, les β -hydroxyacides et les rétinoïdes. Ces actifs agissent notamment sur les rides en éliminant les cellules mortes de la peau et en accélérant le processus de renouvellement cellulaire. Cependant, ces actifs 15 présentent l'inconvénient de n'être efficaces pour le traitement des rides qu'après un certain temps d'application, à savoir un temps pouvant aller de quelques jours à plusieurs semaines.

Or, les besoins actuels tendent de plus en 20 plus vers l'obtention de compositions permettant d'obtenir un effet immédiat, conduisant rapidement à un lissage des rides et/ou ridules et à la disparition, même temporaire, des marques de fatigue. De telles compositions sont des compositions comprenant des 25 agents tenseurs. On précise que, par « agent tenseur » on entend des composés susceptibles d'avoir un effet tenseur, c'est-à-dire pouvant tendre la peau et y faire diminuer voire disparaître de façon immédiate les rides et les ridules.

30 Ces agents tenseurs peuvent être notamment des polymères d'origine naturelle ou synthétique en dispersion aqueuse, capables de former un film

provoquant la rétraction du *stratum corneum*, la couche cornée superficielle de l'épiderme. L'utilisation cosmétique ou dermatologique de tels systèmes polymériques pour atténuer les effets du vieillissement 5 de la peau et décrite dans la demande de brevet FR-A-2,758,083 [1].

Ces systèmes polymériques tenseurs présentent cependant parfois une impression d'inconfort chez certains utilisateurs, notamment ceux présentant 10 une peau fragile. En outre, l'effet tenseur qu'ils procurent ne dure pas très longtemps, dans la mesure où le film formé sur la peau a tendance à se fissurer sous l'effet des mimiques. Ces agents tenseurs forment en effet sur la peau un film relativement rigide et peu 15 souple.

La demanderesse a constaté de façon surprenante que l'utilisation de polymères particuliers en association avec un agent tenseur dans une 20 composition cosmétique permettait d'obtenir des films présentant un effet tenseur durable, lesdits films étant du point de vue mécanique souples et déformables.

En outre, il est apparu à la Demanderesse que ces polymères particuliers avaient de plus la 25 propriété d'éviter le blanchiment de la peau consécutif à l'application sur celle-ci de compositions comprenant comme agents tenseurs des dispersions colloïdales de particules inorganiques, en particulier de silice.

EXPOSÉ DE L'INVENTION

30 Ainsi, l'invention concerne, selon un premier objet, une composition cosmétique, notamment

une composition antirides, comprenant dans un milieu physiologiquement acceptable:

-au moins un agent tenseur, ledit agent tenseur étant présent en une teneur allant de 0,01 à 20 % du poids total de la composition, et

-au moins un polymère éthylénique séquencé linéaire filmogène non élastomère et non hydrosoluble, ledit polymère étant présent en une teneur allant de 0,01 à 20% du poids total de la composition.

10 L'utilisation de polymères tels que définis précédemment en association avec un agent tenseur permet de conférer à la composition dans laquelle ils sont inclus un effet tenseur rémanent, c'est-à-dire un effet tenseur qui présente une certaine durabilité dans 15 le temps, le polymère assurant un rôle de renfort du film tenseur. Un test visant à mettre en évidence cette propriété de rémanence d'une telle association est exposé dans la partie expérimentale de cette description. On précise que cette rémanence est 20 justifiée dans le cadre de cette invention par l'amélioration des propriétés mécaniques du film tenseur.

25 Avant d'entrer plus en détail dans la description, nous proposons les définitions suivantes.

Par agent tenseur, on entend, selon l'invention, tout agent produisant à une concentration de 7% dans l'eau une rétraction du *stratum corneum* isolé, mesuré avec un extensomètre, de plus de 1%, et 30 de préférence de plus de 1,5% à 30°C sous une humidité relative de 40%.

Le protocole de détermination de rétraction
du stratum corneum est le suivant :

Le pouvoir tenseur des agents tenseurs
5 décrits dans le présent document à été mesuré à
l'extensomètre.

Le principe de la méthode consiste à
mesurer la longueur d'une éprouvette de stratum corneum
isolé à partir de peau humaine provenant d'une
10 opération chirurgicale, avant et après traitement avec
les compositions à tester.

Pour ce faire, l'éprouvette est placée
entre les deux mâchoires de l'appareil dont l'une est
15 fixe et l'autre mobile, dans une atmosphère à 30°C et
40% d'humidité relative. On exerce une traction sur
l'éprouvette, et on enregistre la courbe de la force
(en grammes) en fonction de la longueur (en
millimètres), la longueur zéro correspondant au contact
20 entre les deux mors de l'appareil. On trace ensuite la
tangente à la courbe dans sa région linéaire.
L'intersection de cette tangente avec l'axe des
abscisses correspond à la longueur apparente L_0 de
l'éprouvette à force nulle. On détend ensuite
25 l'éprouvette puis on applique sur le stratum corneum 2
mg/cm² de la composition à tester (solution à 7% de
l'agent tenseur considéré). Après 15 minutes de
séchage, les étapes ci-dessus sont à nouveau mises en
œuvre pour déterminer la longueur L_1 de l'éprouvette
30 après traitement. Le pourcentage de rétraction est
défini par : % rétraction = 100 x $(L_1 - L_0) / L_0$. Pour

caractériser un effet tenseur, ce pourcentage doit être négatif et l'effet tenseur est d'autant plus important que la valeur absolue du pourcentage de rétraction est élevée.

5 Par polymère éthylénique, on entend, dans ce qui précède et ce qui suit, un polymère obtenu par polymérisation de monomères comprenant une insaturation éthylénique.

10 Par polymère séquencé, on entend, dans ce qui précède et ce qui suit, un polymère comprenant au moins deux séquences distinctes, de préférence, au moins trois séquences distinctes.

15 Le polymère selon l'invention est un polymère à structure linéaire. Par opposition, un polymère à structure non linéaire est, par exemple, un polymère à structure ramifiée, en étoile, greffée, ou autre.

20 Par polymère filmogène, on entend un polymère apte à former à lui seul ou en présence d'un agent auxiliaire de filmification, un film continu et adhérent sur un support, notamment sur les matières kératiniques.

25 Par polymère non élastomère, on entend un polymère qui, lorsqu'il soumis à une contrainte visant à l'étirer (par exemple de 30% relativement à sa longueur initiale), ne revient pas à une longueur sensiblement identique à sa longueur initiale lorsque cesse la contrainte.

30 De manière plus spécifique, par « polymère non élastomère », on désigne un polymère ayant une

recouvrance instantanée $R_i < 50\%$ et une recouvrance retardée $R_{2h} < 70\%$ après avoir subi un allongement de 30%.

De préférence, R_i est $< 30\%$ et $R_{2h} < 50\%$.

5 Plus précisément, le caractère non élastomérique du polymère est déterminé selon le protocole suivant :

10 On prépare un film de polymère par coulage d'une solution du polymère dans une matrice téflonnée puis séchage pendant 7 jours dans une ambiance contrôlée à $23 \pm 5^\circ\text{C}$ et $50 \pm 10\%$ d'humidité relative.

15 On obtient alors un film d'environ 100 μm d'épaisseur dans lequel sont découpées des éprouvettes rectangulaires (par exemple, à l'emporte-pièce) d'une largeur de 15 mm et d'une longueur de 80 mm.

20 On impose à ces échantillons sous forme d'éprouvettes une sollicitation de traction à l'aide d'un appareil commercialisé sous la référence Zwick, dans les mêmes conditions de température et d'humidité que pour le séchage.

Les éprouvettes sont étirées à une vitesse de 50 mm/min et la distance entre les mors est de 50 mm, ce qui correspond à la longueur initiale (l_0) de l'éprouvette.

25 On détermine la recouvrance instantanée R_i de la manière suivante :

-on étire l'éprouvette de 30% (ε_{max}), c'est-à-dire environ 0,3 fois sa longueur initiale (l_0) ;

30 -on relâche la contrainte en imposant une vitesse de retour égale à la vitesse de traction, soit

50 mm/min et on mesure l'allongement de l'éprouvette en pourcentage, après retour à contrainte nulle (ϵ_i).

5 La recouvrance instantanée R_i (en %) est déterminée par la formule suivante :

$$R_i = ((\epsilon_{\max} - \epsilon_i) / \epsilon_{\max}) * 100$$

10 Pour déterminer la recouvrance retardée, on mesure après deux heures le taux d'allongement résiduel de l'éprouvette en pourcentage (ϵ_{2h}), 2 heures après retour à la contrainte nulle.

La recouvrance retardée en % R_{2h} (en %) est donnée par la formule ci-après :

$$R_{2h} = ((\epsilon_{\max} - \epsilon_{2h}) / \epsilon_{\max}) * 100$$

15 A titre indicatif, un polymère selon un mode préférentiel, présente une recouvrance instantanée R_i de 10% et une recouvrance retardée R_{2h} de 30%.

20 Par « polymère non hydrosoluble », on entend que le polymère n'est pas soluble dans l'eau ou dans un mélange d'eau et d'alcools inférieurs linéaires ou ramifiés ayant de 2 à 5 atomes de carbone comme l'éthanol, l'isopropanol, ou le n-propanol, sans modification de pH, à une teneur en matière active d'au moins 1% en poids, à température ambiante (25°C).

25

30 Comme mentionné ci-dessus, la composition selon l'invention comprend au moins un agent tenseur. Ledit agent est compris dans la composition en une teneur allant de 0,01 à 20% du poids total de la composition, de préférence de 1% à 10%.

Ledit agent tenser peut notamment être choisi parmi :

- 5 a) les polymères synthétiques;
- b) les polymères d'origine naturelle ;
- c) les silicates mixtes ;
- d) les microparticules de cire ;
- e) les particules colloïdales de charges inorganiques

et les mélanges de ceux-ci.

10

- a) Les polymères synthétiques.

Les polymères synthétiques utilisables en tant qu'agent tenser peuvent être choisis parmi :

- 15 - les polymères et copolymères de polyuréthane ;
 - les polymères et copolymères acryliques ;
 - les polymères d'acide isophthalique sulfoné ;
- 20 - les polymères siliconés greffés ;
 - les polymères hydrosolubles ou hydrodispersibles comprenant des unités hydrosolubles ou hydrodispersibles et des unités à LCST
 - et les mélanges de ceux-ci.

25

- Les copolymères de polyuréthane, les copolymères acryliques et les autres polymères synthétiques selon l'invention peuvent notamment être choisis parmi les polycondensats, les polymères hybrides et les réseaux de polymères interpénétrés (IPNs).

Par "réseau de polymères interpénétrés" au sens de la présente invention, on entend un mélange de deux polymères enchevêtrés, obtenu par polymérisation et/ou réticulation simultanée de deux types de monomères, le mélange obtenu ayant une température de transition vitreuse unique.

Des exemples d'IPNs convenant à une mise en œuvre dans la présente invention, ainsi que leur procédé de préparation, sont décrits dans les brevets US-6,139,322 [2] et US-6,465,001 [3], par exemple.

De préférence, l'IPN selon l'invention comprend au moins un polymère polyacrylique et, plus préférentiellement, il comprend en outre au moins un polyuréthane ou un copolymère de fluorure de vinylidène et d'hexafluoropropylène.

Selon une forme d'exécution préférée, l'IPN selon l'invention comprend un polymère polyuréthane et un polymère polyacrylique. De tels IPNs sont notamment ceux de la série Hybridur qui sont disponibles dans le commerce auprès de la société AIR PRODUCTS.

25

Un IPN particulièrement préféré se trouve sous la forme d'une dispersion aqueuse de particules ayant une taille moyenne, en poids, comprise entre 90 et 110 nm et une taille moyenne, en nombre, d'environ 30 80 nm. Cet IPN a de préférence une température de transition vitreuse, T_g , qui va d'environ -60°C à

+100°C. Un IPN de ce type est notamment commercialisé par la société AIR PRODUCTS sous la dénomination commerciale Hybridur X-01602. Un autre IPN convenant à une utilisation dans la présente invention est 5 référencé Hybridur X18693-21.

D'autres IPNs convenant à une mise en œuvre dans la présente invention comprennent les IPNs constitués du mélange d'un polyuréthane avec un 10 copolymère de fluorure de vinylidène et d'hexafluoropropylène. Ces IPNs peuvent notamment être préparés comme décrit dans le brevet US-5,349,003 [4]. En variante, ils sont disponibles dans le commerce sous forme de dispersion colloïdale dans l'eau, dans un 15 rapport du copolymère fluoré au polymère acrylique comprise entre 70:30 et 75:25, sous les dénominations commerciales KYNAR RC-10,147 et KYNAR RC-10,151 auprès de la société ATOFINA.

20 Des exemples de polymères siliconés greffés sont indiqués dans la demande EP-1 038 519 [5], qui est incorporée ici par référence. Un exemple préféré de polymère siliconé greffé est le polysilicone-8 (nom CTFA) qui est un polydiméthylsiloxane sur lequel sont 25 greffés, par l'intermédiaire d'un chaînon de raccordement de type thiopropylène, des motifs polymères mixtes du type acide poly(méth)acrylique et du type poly(méth)acrylate d'alkyle. Un polymère de ce type est notamment disponible sous la dénomination 30 commerciale VS 80 (à 10% dans l'eau) ou LO 21 (sous forme pulvérulente) auprès de la société 3M. Il s'agit

d'un copolymère de polydiméthylsiloxane à groupements propylthio, d'acrylate de méthyle, de méthacrylate de méthyle et d'acide méthacrylique.

5 Les polymères synthétiques susmentionnés peuvent se présenter sous forme de latex.

10 Comme latex approprié pouvant être utilisé selon l'invention en tant qu'agent tenseur, on peut citer notamment les dispersions de polyesters-polyuréthane et de polyéther-polyuréthane telles que celles commercialisées sous les dénominations « Avalure UR410 et UR460 » par la société Noveon, et sous les dénominations « Neorez R974 », « Neorez R981 », « Neorez R970 », ainsi que les dispersions de 15 copolymère acrylique telles que celles commercialisées sous la dénomination « Neocryl XK-90 » par la société Avecia.

20 On pourra aussi utiliser selon l'invention des polymères hydrosolubles ou hydrodispersibles comprenant des unités hydrosolubles ou hydrodispersibles et comprenant des unités à LSCT, lesdites unités à LCST présentant, en particulier, une température de démixtion dans l'eau de 5 à 40°C à une concentration massique de 1%. Ce type de polymère est 25 plus amplement décrit dans la demande de brevet FR 2 819 429 [6].

b) Les polymères d'origine naturelle.

Les polymères d'origine naturelle utilisables en tant qu'agent tenser peuvent être 5 choisis parmi :

- les protéines végétales et hydrolysats de protéines végétales ;
- les polysaccharides d'origine végétales éventuellement sous forme de microgels, tels que l'amidon ;
- 10 - les latex d'origine végétale,
- et les mélanges de ceux-ci.

Des exemples de protéines végétales et hydrolysats de protéines végétales utilisables comme 15 agents tensers selon l'invention sont constitués des protéines et hydrolysats de protéines de maïs, de seigle, de froment, de sarrasin, de sésame, d'épeautre, de pois, de fève, de lentille, de soja et de lupin.

20 Des polysaccharides convenant pour la formulation des compositions selon l'invention sont tous des polysaccharides d'origine naturelle, capables de former des gels thermoréversibles ou réticulés ainsi que des solutions. On entend par thermoréversible le 25 fait que l'état gel de ces solutions de polymère est obtenu de façon réversible une fois la solution refroidie en dessous de la température de gélification caractéristique du polysaccharide utilisé.

30 Une première famille de polysaccharides d'origine naturelle qui peut être utilisée dans la

présente invention est constituée par les carraghénanes et tout particulièrement le kappa-carraghénane et le iota-carraghénane. Ce sont des polysaccharides linéaires présents dans certaines algues rouges. Ils 5 sont constitués de résidus β -1,3 et α -1,4 galactoses en alternance, de nombreux résidus galactoses pouvant être sulfatés. Cette famille de polysaccharides est décrite dans le livre « Food Gels » édité par Peter HARRIS, Elsevier 1989, chap.3 [7]. Une autre famille de 10 polysaccharides qui peut être utilisée est constituée par les Agars. Ce sont également des polymères extraits d'algues rouges et ils sont constitués de résidus 1,4-L-galactose et 1,3-D-galactose en alternance. Cette famille de polysaccharides est également décrite dans 15 le chapitre 1 du livre « Food Gels » [8] mentionné précédemment. Une troisième famille de polysaccharides est constituée par des polysaccharides d'origine bactérienne appelés gellanes. Ce sont des polysaccharides constitués d'une alternance de résidus 20 glucose, acide glucuronique et rhamnose. Ces gellanes sont décrits en particulier au chapitre 6 du livre « Food Gels » [9] mentionné précédemment. Dans le cas des polysaccharides formant des gels de type réticulé, en particulier induits par ajout de sels, on citera les 25 polysaccharides appartenant à la famille des alginates et des pectines.

On peut aussi citer les chitosanes et leurs dérivés, les pullulanes et leurs dérivés, ainsi que les 30 mélanges de polymères de charges opposés qui par le

biais d'interactions électrostatiques forment des complexes.

Les polysaccharides tenseurs peuvent être 5 présents sous forme de microgels tels que décrit dans FR 2 829 025 [10].

Une catégorie de polysaccharides utilisables selon l'invention particulièrement 10 intéressante est constituée par l'amidon et ses dérivés.

L'amidon est un produit naturel bien connu de l'homme du métier. Il consiste en un polymère ou un mélange de polymères, linéaires ou branchés, constitués 15 d'unités d' α -D-glucopyranosyle. L'amidon est décrit en particulier dans « KIRK-OTHMER ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY, 3^{ème} édition, volume 21, p.492-507, Wiley Interscience, 1983 » [11].

L'amidon employé selon la présente 20 invention peut être de toute origine : riz, maïs, pomme de terre, manioc, pois, froment, avoine, etc. Il peut être naturel ou éventuellement modifié par un traitement de type réticulation, acétylation, oxydation. Il peut être éventuellement greffé.

25 Comme amidons utilisables dans la composition selon l'invention, on peut citer par exemple celui commercialisé par la société Lambert-Rivière sous la dénomination Remi Dri.

c) Les silicates mixtes.

Une autre classe d'agents tenseurs utilisables selon l'invention est constituée par 5 les silicates mixtes. Par cette expression, on entend tous les silicates d'origine naturelle ou synthétique renfermant plusieurs types de cations choisis parmi les métaux alcalins (par exemple Na, Li, K) ou alcalino-terreux (par 10 exemple Be, Mg, Ca) et les métaux de transition.

On utilise de préférence des phyllosilicates, à savoir des silicates ayant une structure dans laquelle les tétraèdres SiO_4 15 sont organisés en feuillets entre lesquels se trouvent enfermés les cations métalliques.

Une famille de silicates particulièrement préférée comme agents tenseurs 20 est celle des laponites. Les laponites sont des silicates de magnésium, de lithium et de sodium ayant une structure en couches semblable à celle des montmorillonites. La laponite est la forme synthétique du minéral naturel appelé 25 "hectorite". On peut utiliser par exemple la laponite commercialisée sous la dénomination Laponite XLS ou Laponite XLG par la société ROCKWOOD.

d) Les microdispersions de cire.

Une autre classe encore d'agents tenseurs utilisables dans la présente invention est constituée 5 par les microparticules de cire. Il s'agit de particules ayant un diamètre généralement inférieur à 5 µm, ou mieux, à 0,5 µm, et constituées essentiellement d'une cire ou d'un mélange de cires choisies par exemple parmi les cires de Carnauba, de 10 Candelila ou d'Alfa. Le point de fusion de la cire ou du mélange de cires est de préférence compris entre 50°C et 150°C.

e) Les particules colloïdales de charges inorganiques.

15

En variante encore, on peut utiliser comme agent tenseur selon l'invention des particules colloïdales de charges inorganiques. Par "particules colloïdales", on entend des particules colloïdales en dispersion dans un milieu aqueux, hydroalcoolique, alcoolique ayant un diamètre moyen en nombre compris 20 entre 0,1 et 100 nm, de préférence entre 3 et 30 nm.

Des exemples de charges inorganiques 25 comprennent : la silice, l'oxyde de cérium, l'oxyde de zirconium, l'alumine, le carbonate de calcium, le sulfate de baryum, le sulfate de calcium, l'oxyde de zinc et le dioxyde de titane. Une charge inorganique particulièrement préférée est la silice. Des particules 30 colloïdales de silice sont notamment disponibles sous forme de dispersion aqueuse de silice colloïdale auprès

de la société CATALYSTS & CHEMICALS sous les dénominations commerciales COSMO S-40 et COSMO S-50.

Un exemple particulier de particules colloïdales de charges minérales peut être les 5 particules colloïdales composites silice-alumine. Par composite silice-alumine, on entend des particules de silice dans lesquelles les atomes d'aluminium ont été substitués en partie par des atomes de silice. Ces particules se présentent sous la forme de dispersions 10 aqueuses et n'ont aucunes propriétés épaississantes dans l'eau, l'alcool, l'huile et tous autres solvants. A une concentration supérieure ou égale à 15% en poids dans l'eau, la viscosité des solutions ainsi obtenues est inférieure à 0,05 Pa.s pour un taux de cisaillement 15 égale à 10 s^{-1} . Les mesures sont réalisées à 25°C à l'aide d'un rhéomètre RheoStress RS150 de Haake en configuration cône-plan, les mensurations du cône de mesure étant :
diamètre : 60 mm et angle : 2°.

20

A un pH 7, les particules colloïdales composites silice-alumine selon l'invention ont un potentiel zéta inférieur à -20 mV et de préférence inférieur à -25 mV. Les mesures sont réalisées à 25°C à 25 l'aide d'un appareil DELSA 440SX de COULTER Scientific Instrument.

Comme particules colloïdales composites silice-alumine utilisables dans les compositions selon l'invention, on peut citer par exemple celles 30 commercialisées par la société Grace sous les noms de Ludox AM, Ludox HSA et Ludox TMA.

Comme mentionné précédemment, la composition comporte un polymère éthylénique séquéncé linéaire filmogène non élastomère et non hydrosoluble.

5 Ce polymère particulier en association avec un agent tenseur confère à la composition, dans laquelle il est incorporé, un effet tenseur rémanent, grâce à sa capacité à renforcer le film tenser tout en lui apportant des propriétés de souplesse. Cette 10 rémanence est quantifiée selon l'invention par la mesure de l'amélioration des propriétés mécaniques du film tenser (plus particulièrement par la mesure de l'amélioration de la résistance à la rupture), comme cela sera explicité dans le protocole figurant dans la 15 partie expérimentale de cette description.

Ce polymère est présent dans la composition à une teneur allant de 0,01 à 20% du poids total de la composition, de préférence de 1 à 10%, ledit polymère étant présent, de préférence, au plus en une quantité 20 égale à celle de l'agent tenser.

Ce type de polymère selon l'invention comprend avantageusement au moins une première séquence (ou bloc) et au moins une deuxième séquence (ou bloc) incompatibles l'une avec l'autre et ayant des 25 températures de transition vitreuse (Tg) différentes, lesdites première et deuxième séquences étant reliées entre elles par un segment intermédiaire comprenant au moins un monomère constitutif de la première séquence et au moins un monomère constitutif de la deuxième 30 séquence, ledit polymère ayant un indice de polydispersité I supérieur à 2.

Les Tg des première et deuxième séquences sont des Tg théoriques calculées selon la loi de Fox.

5 Par « séquences incompatibles l'une avec l'autre », on entend que le mélange formé du polymère correspondant à la première séquence et du polymère correspondant à la deuxième séquence, n'est pas miscible dans le solvant de polymérisation majoritaire en poids du polymère séquencé, à température ambiante (25°C) et pression atmosphérique (10^5 Pa), pour une teneur du mélange de polymères supérieure ou égale à 5% en poids, par rapport au poids total du mélange (polymères et solvant), étant entendu que :

10 15 i) lesdits polymères sont présents dans le mélange en une teneur telle que le rapport pondéral respectif va de 10/90 à 90/10 et que

20 25 ii) chacun des polymères correspondant à la première et deuxième séquences a une masse moléculaire moyenne (en poids ou en nombre) égale à celle du polymère séquencé $\pm 15\%$.

30 Dans le cas d'un mélange de solvants de polymérisation, dans l'hypothèse de deux ou plusieurs solvants présents en proportions massiques identiques, ledit mélange de polymères est non miscible dans au moins l'un d'entre eux.

Bien entendu, dans le cas d'une polymérisation réalisée dans un solvant unique, celui-ci constitue le solvant majoritaire.

35 Le segment intermédiaire, qui est une séquence comprenant au moins un monomère constitutif de

la première séquence et au moins un monomère constitutif de la deuxième séquence, permet de « compatibiliser » ces séquences.

5 On précise que dans ce qui précède et ce qui suit les termes "première" et "deuxième" séquences ne conditionnent nullement l'ordre desdites séquences (ou blocs) dans la structure du polymère.

10 L'indice de polydispersité I du polymère est égal au rapport de la masse moyenne en poids M_w sur la masse moyenne en nombre M_n .

15 On détermine les masses molaires moyennes en poids (M_w) et en nombre (M_n) par chromatographie liquide par perméation de gel (solvant THF, courbe d'étalonnage établie avec des étalons de polystyrène linéaire, détecteur réfractométrique).

20 La masse moyenne en poids (M_w) du polymère selon l'invention est de préférence inférieure ou égale à 300 000, elle va par exemple de 35 000 à 200 000, et mieux de 45 000 à 150 000.

25 La masse moyenne en nombre (M_n) du polymère selon l'invention est de préférence inférieure ou égale à 70 000, elle va par exemple de 10 000 à 60 000, et mieux de 12 000 à 50 000.

30 De préférence, l'indice de polydispersité du polymère selon l'invention est supérieur à 2, par

exemple allant de 2 à 9, de préférence supérieur ou égal à 2,5, par exemple allant de 2,5 à 8, et mieux supérieur ou égal à 2,8 et notamment, allant de 2,8 à 6.

5

Chaque séquence ou bloc du polymère selon l'invention est issue d'un type de monomère ou de plusieurs types de monomères différents.

10 Cela signifie que chaque séquence peut être constituée d'un homopolymère ou d'un copolymère ; ce copolymère constituant la séquence pouvant être à son tour statistique ou alterné.

15 Avantageusement, le segment intermédiaire comprenant au moins un monomère constitutif de la première séquence et au moins un monomère constitutif de la deuxième séquence du polymère est un polymère statistique.

20 De préférence, la séquence intermédiaire est issue essentiellement de monomères constitutifs de la première séquence et de la deuxième séquence.

Par "essentiellement", on entend au moins à 85%, de préférence au moins à 90%, mieux au moins à 95% et encore mieux à 100%.

25 Avantageusement, la séquence intermédiaire a une température de transition vitreuse T_g comprise entre les températures de transition vitreuse des première et deuxième séquences.

Selon l'invention, les première et deuxième séquences ont des températures de transition vitreuse différentes.

5 Les températures de transition vitreuse indiquées des première et deuxième séquences peuvent être des T_g théoriques déterminées à partir des T_g théoriques des monomères constitutifs de chacune des séquences, que l'on peut trouver dans un manuel de 10 référence tel que le Polymer Handbook, 3rd ed, 1989, John Wiley, selon la relation suivante, dite Loi de Fox :

$$1/T_g = E_i (\bar{\omega}_i / T_{gi}) ,$$

15 E_i représentant le symbole somme en i , $\bar{\omega}_i$ étant la fraction massique du monomère i dans la séquence considérée et T_{gi} étant la température de transition vitreuse de l'homopolymère du monomère i .

20 Sauf indication contraire, les T_g indiquées pour les première et deuxième séquences dans la présente demande sont des T_g théoriques.

25 L'écart entre les températures de transition vitreuse des première et deuxième séquences est généralement supérieur à 20°C, de préférence supérieur à 30°C et mieux supérieur à 40°C.

30 En particulier, la première séquence peut être choisie parmi :

- a) une séquence ayant une T_g supérieure ou égale à 40°C,

- b) une séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C,
- c) une séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C,

5 et la deuxième séquence choisie dans une catégorie a),
b) ou c) différente de la première séquence.

On entend désigner dans la présente invention, par l'expression :

10 « compris entre ... et ... », un intervalle de valeurs dont les bornes mentionnées sont exclues, et
« de ... à ... » et « allant de ... à ... », un intervalle de valeurs dont les bornes sont incluses.

15 a) Séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C

La séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C a par exemple une Tg allant de 40 à 150°C, de préférence supérieure ou égale à 50°C, allant par exemple de 50°C à 120 °C, et mieux supérieure ou égale à 60°C, allant par exemple de 60°C à 120°C .

25 La séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C peut être un homopolymère ou un copolymère.

Dans le cas où cette séquence est un homopolymère, elle est issue de monomères, qui sont tel(s) que les homopolymères préparés à partir de ces 30 monomères ont des températures de transition vitreuse supérieures ou égales à 40°C. Cette première séquence

peut être un homopolymère, constitué par un seul type de monomère (dont la Tg de l'homopolymère correspondant est supérieure ou égale à 40°C).

5 Dans le cas où la première séquence est un copolymère, elle peut être issue en totalité ou en partie de un ou de plusieurs monomères, dont la nature et la concentration sont choisies de façon à ce que la Tg du copolymère résultant soit supérieure ou égale à 10 40°C. Le copolymère peut par exemple comprendre :

- des monomères qui sont tel(s) que les homopolymères préparés à partir de ces monomères ont des Tg supérieures ou égales à 40°C, par exemple une Tg allant de 40 à 150 °C, de préférence supérieure ou égale à 15 50°C, allant par exemple de 50°C à 120°C, et mieux supérieure ou égale à 60°C, allant par exemple de 60°C à 120°C, et

- des monomères qui sont tel(s) que les homopolymères préparés à partir de ces monomères ont des Tg 20 inférieures à 40°C, choisis parmi les monomères ayant une Tg comprise entre 20 à 40°C et/ou les monomères ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple une Tg allant de -100 à 20°C, de préférence inférieure à 15°C, notamment allant de - 80°C à 15°C et mieux 25 inférieur à 10°C, par exemple allant de -50°C à 0°C à, tels que décrits plus loin, .

Les monomères dont les homopolymères ont 30 une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C sont, de préférence, choisis parmi les

monomères suivants, appelés aussi monomères principaux :

- les méthacrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{COOR}_1$

5 dans laquelle R_1 représente un groupe alkyle non substitué, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 4 atomes de carbone, tel qu'un groupe méthyle, éthyle, propyle ou isobutyle ou R_1 représente un groupe cycloalkyle C_4 à C_{12} ,

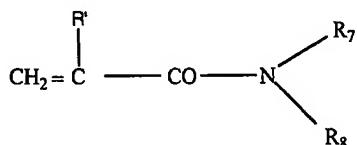
10

- les acrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{CH-COOR}_2$

dans laquelle R_2 représente un groupe cycloalkyle en C_4 à C_{12} tel qu'un groupe isobornyle ou un groupe tertio butyle,

15

- les (méth)acrylamides de formule :



20 dans laquelle R_7 et R_8 identiques ou différents représentent chacun un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1 à C_{12} linéaire ou ramifié, tel qu'un groupe n-butyle, t-butyle, isopropyle, isohexyle, isoctyle, ou isononyl ; ou R_7 représente H et R_8 représente un groupement 1,1-diméthyl-3-oxobutyl, et R' désigne H ou méthyle.

25

Comme exemples de monomères, on peut citer le N-butylacrylamide, le N-t-butylacrylamide, le N-isopropylacrylamide, le N,N-diméthylacrylamide et le N,N-dibutylacrylamide ,

- et leurs mélanges.

Des monomères principaux particulièrement préférés sont le méthacrylate de méthyle, le 5 (méth)acrylate d'isobutyle, le (méth)acrylate d'isobornyle et leurs mélanges.

b) Séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C

10 La séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C a par exemple une Tg allant de -100 à 20°C, de préférence inférieure ou égale à 15°C, notamment allant de -80°C à 15°C et mieux inférieure ou égale à 10°C, par exemple allant de -50°C à 0°C.

15 La séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C peut être un homopolymère ou un copolymère.

20 Dans le cas où cette séquence est un homopolymère, elle est issue de monomères, qui sont tel(s) que les homopolymères préparés à partir de ces monomères ont des températures de transition vitreuse inférieures ou égales à 20°C. Cette deuxième séquence 25 peut être un homopolymère, constitué par un seul type de monomère (dont la Tg de l'homopolymère correspondant est inférieure ou égale à 20°C).

30 Dans le cas où la séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C est un copolymère, elle peut être issue en totalité ou en partie de un ou de

plusieurs monomères, dont la nature et la concentration sont choisis de façon à ce que la Tg du copolymère résultant soit inférieure ou égale à 20°C.

Elle peut par exemple comprendre

5 - un ou plusieurs monomères dont l'homopolymère correspondant a une Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple une Tg allant de -100°C à 20 °C, de préférence inférieure à 15°C, notamment allant de - 80°C à 15°C et mieux inférieur à 10°C, par exemple allant de -50°C à
10 0°C et

- un ou plusieurs monomères dont l'homopolymère correspondant a une Tg supérieure à 20°C, tels que les monomères ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple une Tg allant de 40 à 150 °C, de préférence 15 supérieure ou égale à 50°C, allant par exemple de 50°C à 120°C, et mieux supérieure ou égale à 60°C, allant par exemple de 60°C à 120°C et /ou les monomère ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C, tels que décrits plus haut.

20

De préférence, la séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C est un homopolymère.

25 Les monomères dont l'homopolymère a une Tg inférieure ou égale à 20°C sont, de préférence, choisis parmi les monomères suivants, ou monomère principaux :

- les acrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{CHCOOR}_3$,
30 R_3 représentant un groupe alkyle en C_1 à C_{12} , linéaire ou ramifié, à l'exception du groupe tertiobutyle, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou

plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S, ledit groupe alkyle pouvant en outre être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle et les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), ou R₃ représente un groupe alkyle en C₁-C₁₂-O-POE (polyoxyéthylène avec répétition du motif oxyéthylène de 5 à 30 fois), tel qu'un groupe méthoxy-POE, ou R₃ représente un groupement polyoxyéthyléné comprenant de 5 à 30 motifs d'oxyde d'éthylène ;

10

- les méthacrylates de formule CH₂ = C(CH₃) -COOR₄, R₄ représentant un groupe alkyle en C₆ à C₁₂ linéaire ou ramifié, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N et S, ledit groupe alkyle pouvant en outre être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle et les atomes d'halogène (Cl, Br, I, F) ;

20

- les esters de vinyle de formule R₅-CO-O-CH = CH₂ où R₅ représente un groupe alkyle en C₄ à C₁₂ linéaire ou ramifié ;

25

- les éthers de vinyle et d'alkyle en C₄ à C₁₂, tels que le butyle vinyle éther et le lauryl vinyle éther ;
- les N-alkyl en C₄ à C₁₂ acrylamides, tels que le N-octylacrylamide,

- et leurs mélanges.

30

Les monomères principaux particulièrement préférés pour la séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C sont les acrylates d'alkyles dont la chaîne alkyle comprend de 1 à 10 atomes de carbone, à 5 l'exception du groupe tertiobutyle, tels que l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate d'éthyl-2 hexyle et leurs mélanges.

De préférence, la proportion de la deuxième séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C va de 10 10 à 85% en poids du polymère, mieux de 20 à 70% et encore mieux de 20 à 50%.

c) Séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C

15 La séquence qui a une Tg comprise entre 20 et 40°C peut être un homopolymère ou un copolymère.

Dans le cas où cette séquence est un homopolymère, elle est issue de monomères (ou monomère 20 principaux), qui sont tel(s) que les homopolymères préparés à partir de ces monomères ont des températures de transition vitreuse comprises entre 20 et 40°C. Cette première séquence peut être un homopolymère, constitué par un seul type de monomère (dont la Tg de 25 l'homopolymère correspondant va de 20°C à 40°C).

Les monomères dont l'homopolymère a une température de transition vitreuse comprise entre 20 et 40°C sont, de préférence, choisis parmi le méthacrylate 30 de n-butyle, l'acrylate de cyclodécyle, l'acrylate de néopentyle, l'isodécylacrylamide et leurs mélanges.

Dans le cas où la séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C est un copolymère, elle est issue en totalité ou en partie de un ou de plusieurs 5 monomères (ou monomère principaux), dont la nature et la concentration sont choisis de telle sorte que la Tg du copolymère résultant soit comprise entre 20 et 40°C.

Avantageusement, la séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C est un copolymère issu en 10 totalité ou en partie :

- de monomères principaux dont l'homopolymère correspondant a une Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple une Tg allant de 40°C à 150°C, de préférence supérieure ou égale à 50°C, allant par exemple de 50 à 15 120°C, et mieux supérieure ou égale à 60°C, allant par exemple de 60°C à 120°C, tels que décrits plus haut, et/ou

- de monomères principaux dont l'homopolymère correspondant a une Tg inférieure ou égale à 20°C, par 20 exemple une Tg allant de -100 à 20°C, de préférence inférieure ou égale à 15°C, notamment allant de -80°C à 15°C et mieux inférieure ou égale à 10°C, par exemple allant de -50°C à 0°C, tels que décrits plus haut, lesdits monomères étant choisis de telle sorte que la 25 Tg du copolymère formant la première séquence est comprise entre 20 et 40°C.

Avantageusement, chacune des première et 30 deuxième séquences est issue en totalité d'au moins un monomère choisis parmi l'acide acrylique, les esters

d'acide acrylique, l'acide méthacrylique, les esters d'acide méthacrylique et leurs mélanges.

De préférence, le polymère selon 5 l'invention ne comprend pas de styrène ou de dérivés du styrène comme par exemple le méthylstyrène, le chlorostyrène ou le chlorométhylstyrène. En outre, selon un mode préféré de l'invention, le polymère selon l'invention est un polymère non siliconé, c'est-à-dire 10 un polymère exempt d'atome de silicium.

Chacune des première et/ou deuxième séquence, peuve(nt) comprendre, outre les monomères indiqués ci-dessus, un ou plusieurs autres monomères 15 appelés monomères additionnels, différents des monomères principaux cités précédemment.

La nature et la quantité de ce ou ces monomères additionnels sont choisies de manière à ce que la séquence dans laquelle ils se trouvent ait la 20 température de transition vitreuse désirée.

Ce monomère additionnel est par exemple choisi parmi :

a) les monomères hydrophiles tels que :

25 - les monomères à insaturation(s) éthylénique(s) comprenant au moins une fonction acide carboxylique ou sulfonique comme par exemple : l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique, l'anhydride maléique, l'acide itaconique, 30 l'acide fumarique, l'acide maléique, l'acide

acrylamidopropanesulfonique, l'acide vinylbenzoïque,
l'acide vinylphosphorique et les sels de ceux-ci;
-les monomères à insaturation(s) éthylénique(s)
comprenant au moins une fonction hydroxyle comme le
5 méthacrylate de 2-hydroxypropyle, le méthacrylate de 2-
hydroxyéthyle, l'acrylate de 2-hydroxypropyle,
l'acrylate de 2-hydroxyéthyle,
- les monomères à insaturation(s) éthylénique(s)
comprenant au moins une fonction amine tertiaire comme
10 la 2-vinylpyridine, la 4-vinylpyridine, le méthacrylate
de diméthylaminoéthyle, le méthacrylate de
diéthylaminoéthyle, le diméthylaminopropyl
méthacrylamide et les sels de ceux-ci,
- les méthacrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{COOR}_6$
15 dans laquelle R_6 représente un groupe alkyle linéaire
ou ramifié, contenant de 1 à 4 atomes de carbone, tel
qu'un groupe méthyle, éthyle, propyle ou isobutyle,
ledit groupe alkyle étant substitué par un ou plusieurs
substituants choisis parmi les groupes hydroxyle (comme
20 le méthacrylate de 2-hydroxypropyle, le méthacrylate de
2-hydroxyéthyle) et les atomes d'halogènes (Cl, Br, I,
F), tel que le méthacrylate de trifluoroéthyle,
- les méthacrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{COOR}_9$,
25 R_9 représentant un groupe alkyle en C_6 à C_{12} linéaire ou
ramifié, dans lequel se trouve(nt) éventuellement
intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi
0, N et S, ledit groupe alkyle étant substitué par un
ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes
hydroxyle et les atomes d'halogènes (Cl, Br, I, F) ;
30 - les acrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{CHCOOR}_{10}$,

R₁₀ représentant un groupe alkyle en C₁ à C₁₂ linéaire ou ramifié substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle et les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), tel que l'acrylate de 2-5 hydroxypropyle et l'acrylate de 2-hydroxyéthyle, ou R₁₀ représente un alkyle en C₁ à C₁₂ -O-POE (polyoxyéthylène) avec répétition du motif oxyéthylène de 5 à 30 fois, par exemple méthoxy-POE, ou R₁₀ représente un groupement polyoxyéthyléné comprenant de 10 5 à 30 motifs d'oxyde d'éthylène.

b) les monomères à insaturation éthylénique comprenant un ou plusieurs atomes de silicium tels que le méthacryloxypropyl triméthoxy silane, le 15 méthacryloxypropyl tris (triméthylsiloxy) silane, - et leurs mélanges.

Des monomères additionnels particulièrement préférés sont l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, 20 le méthacrylate de trifluoroéthyle et leurs mélanges.

Ce ou ces monomères additionnels représente(nt) généralement, lorsqu'ils sont présents, une quantité inférieure ou égale à 30% en poids, par 25 exemple de 1 à 30% en poids, de préférence de 5 à 20% en poids et, de préférence encore, de 7 à 15% en poids du poids total des première et/ou deuxième séquences.

Le polymère selon l'invention peut être 30 obtenu par polymérisation radicalaire en solution selon le procédé de préparation suivant :

une partie du solvant de polymérisation est introduite dans un réacteur adapté et chauffée jusqu'à atteindre la température adéquate pour la polymérisation (typiquement entre 60 et 120°C),

5 - une fois cette température atteinte, les monomères constitutifs de la première séquence sont introduits en présence d'une partie de l'initiateur de polymérisation,

10 - au bout d'un temps T correspondant à un taux de conversion maximum de 90%, les monomères constitutifs de la deuxième séquence et l'autre partie de l'initiateur sont introduits,

15 - on laisse réagir le mélange pendant un temps T' (allant de 3 à 6 h) au bout duquel le mélange est ramené à température ambiante,

- on obtient le polymère en solution dans le solvant de polymérisation.

Par solvant de polymérisation, on entend un solvant ou un mélange de solvants. Le solvant de polymérisation peut être choisis notamment parmi l'acétate d'éthyle, l'acétate de butyle, les alcools tels que l'isopropanol, l'éthanol, les alcanes aliphatiques tels que l'isododécane et leurs mélanges.

25 De préférence, le solvant de polymérisation est un mélange acétate de butyle et isopropanol ou l'isododécane.

Le temps T correspond à un taux de conversion de 90%, c'est-à-dire à un pourcentage en monomères constitutifs de la première séquence consommés de 90%.

La température de polymérisation va de préférence de 60 à 120°C et préférentiellement de 80 à 100°C.

L'initiateur de polymérisation peut être 5 choisi parmi les peroxydes organiques comprenant de 8 à 30 atomes de carbone. On peut citer, par exemple, le 2,5-bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2,5-diméthylhexane commercialisé sous la référence Trigonox®141 par la société Akzo Nobel.

10

Premier mode de réalisation

15 Selon un premier mode de réalisation, le polymère selon l'invention comprend une première séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C, telle que décrite plus haut au a) et une deuxième séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C, telle que décrite plus haut au b).

20 De préférence, la première séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C est un copolymère issu de monomères qui sont tels que l'homopolymère préparé à partir de ces monomères a une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C, tels 25 que les monomère décrits plus haut.

30 Avantageusement, la deuxième séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C est un homopolymère issu de monomères qui sont tel(s) que l'homopolymère préparé à partir de ces monomères a une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C, tels que les monomères décrits plus haut.

De préférence, la proportion de la séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C va de 20 à 90% en poids du polymère, mieux de 30 à 80% et encore mieux de 50 à 70%.

De préférence, la proportion de la séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C va de 5 à 75% en poids du polymère, de préférence de 15 à 50% et mieux de 25 à 45%.

10

Ainsi, selon une première variante, le polymère selon l'invention peut comprendre :

- une première séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple ayant une Tg allant de 70 à 110°C, qui est un copolymère (méthacrylate de méthyle / acide acrylique),
- une deuxième séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple allant de 0 à 20°C, qui est un homopolymère d'acrylate de méthyle et
- une séquence intermédiaire qui est un copolymère (méthacrylate de méthyle/acide acrylique/acrylate de méthyle).

Selon une seconde variante, le polymère selon l'invention peut comprendre :

- une première séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple allant de 70 à 100°C, qui est un copolymère (méthacrylate de méthyle/acide acrylique/méthacrylate de trifluoroéthyle),

- une deuxième séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple allant de 0 à 20°C, qui est un homopolymère d'acrylate de méthyle et
- une séquence intermédiaire qui est un copolymère 5 statistique (méthacrylate de méthyle/acide acrylique/acrylate de méthyle/méthacrylate de trifluoroéthyle).

10 Selon une troisième variante, le polymère selon l'invention peut comprendre :

- une première séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple allant de 85 à 115°C, qui est un copolymère (acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle),
- 15 - une deuxième séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple allant de -85 à -55°C, qui est un homopolymère d'acrylate d'éthyl-2 hexyle et
- une séquence intermédiaire qui est un copolymère statistique (acrylate d'isobornyle/méthacrylate 20 d'isobutyle/acrylate d'éthyl-2 hexyle).

Selon une quatrième variante, le polymère selon l'invention peut comprendre :

- une première séquence de Tg supérieure ou égale à 25 40°C, par exemple allant de 85 à 115°C, qui est un copolymère (acrylate d'isobornyle/méthacrylate de méthyle),
- une deuxième séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple allant de -85 à -55°C, qui est un 30 homopolymère d'acrylate d'éthyl-2 hexyle et

- une séquence intermédiaire qui est un copolymère statistique (acrylate d'isobornyle/méthacrylate de méthyle/acrylate d'éthyl-2 hexyle).

5 Selon une cinquième variante, le polymère selon l'invention peut comprendre :

- une première séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple allant de 95 à 125°C, qui est un copolymère (acrylate d'isobornyle / méthacrylate d'isobornyle),

- une deuxième séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple allant de -85 à -55°C, qui est un homopolymère d'acrylate d'éthyl-2 hexyle et

10 - une séquence intermédiaire qui est un copolymère statistique (acrylate d'isobornyle/ méthacrylate d'isobornyle/ acrylate d'éthyl-2 hexyle).

15 Selon une sixième variante, le polymère selon l'invention peut comprendre :

20 - une première séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple allant de 85 à 115°C, qui est un copolymère (méthacrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle),

- une deuxième séquence de Tg inférieure ou égale à 25 20°C, par exemple allant de -35 à -5°C, qui est un homopolymère d'acrylate d'isobutyle et

- une séquence intermédiaire qui est un copolymère statistique (méthacrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle/acrylate d'isobutyle).

Selon une septième variante, le polymère selon l'invention peut comprendre :

- une première séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple allant de 95 à 125°C, qui est un 5 copolymère (acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobornyle),
- une deuxième séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple allant de -35 à -5°C, qui est un homopolymère d'acrylate d'isobutyle et
- 10 - une séquence intermédiaire qui est un copolymère statistique (acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobornyle/acrylate d'isobutyle).

Selon une huitième variante, le polymère 15 selon l'invention peut comprendre :

- une première séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple allant de 60 à 90°C, qui est un copolymère (acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle),
- 20 - une deuxième séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple allant de -35 à -5°C, qui est un homopolymère d'acrylate d'isobutyle et
- une séquence intermédiaire qui est un copolymère statistique (acrylate d'isobornyle/méthacrylate 25 d'isobutyle/acrylate d'isobutyle).

Une composition cosmétique particulièrement avantageuse selon l'invention est une composition cosmétique, dans laquelle :

- 30 - le polymère éthylénique comporte une première séquence ou bloc poly(acrylate

d'isobornyle/méthacrylate de méthyle) ayant une Tg de 100°C, une deuxième séquence polyacrylate d'éthyl-2 hexyle ayant une Tg de - 70°C et une séquence intermédiaire qui est un polymère statistique (acrylate d'isobornyle/méthacrylate de méthyle/acrylate d'éthyl-2 hexyle) ; et
- l'agent tenseur est une dispersion aqueuse de silice colloïdale.

10 Une autre composition cosmétique particulièrement avantageuse selon l'invention est une composition cosmétique, dans laquelle :
- le polymère éthylénique comprend une première séquence ou bloc poly(acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobornyle) ayant une Tg de 110°C, une deuxième séquence polyacrylate d'éthyl-2 hexyle ayant une Tg de - 70°C et une séquence intermédiaire qui est un polymère statistique (acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobornyle/acrylate d'éthyl-2 hexyle) ; et
- l'agent tenseur est une dispersion aqueuse de silice colloïdale.

Second mode de réalisation

25 Selon un second mode de réalisation, le polymère selon l'invention comprend une première séquence ayant une température de transition vitreuse (Tg) comprise entre 20 et 40°C, conforme aux séquences décrites au point c) et une deuxième séquence ayant une température de transition vitreuse inférieure ou égale

à 20°C, telle que décrite plus haut au point b) ou une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C, telle que décrite au point a) ci-dessus.

5 De préférence, la proportion de la première séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C va de 10 à 85% en poids du polymère, mieux de 30 à 80% et encore mieux de 50 à 70%.

10 Lorsque la deuxième séquence est une séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C, elle est de préférence présente en une proportion allant de 10 à 85% en poids du polymère, mieux de 20 à 70% et encore mieux de 30 à 70%.

15 Lorsque la deuxième séquence est une séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C, elle est de préférence présente en une proportion allant de 10 à 85% en poids du polymère, mieux de 20 à 70% et encore mieux de 20 à 50%.

20 De préférence, la première séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C est un copolymère issu de monomères qui sont tel(s) que l'homopolymère correspondant a une Tg supérieure ou égale à 40°C et de monomères qui sont tel(s) que l'homopolymère correspondant a une Tg inférieure ou égale à 20°C.

25 Avantageusement, la deuxième séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C ou ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C est un homopolymère.

Ainsi, selon une première variante de ce second mode de réalisation, le polymère selon l'invention peut comprendre :

- une première séquence de Tg comprise entre 20 et 5 40°C, par exemple ayant une Tg de 25 à 39°C, qui est un copolymère comprenant au moins un monomère acrylate de méthyle, au moins un monomère méthacrylate de méthyle et au moins un monomère acide acrylique,
- une deuxième séquence de Tg supérieure ou égale à 10 40°C, par exemple allant de 85 à 125°C, qui est un homopolymère composé de monomères acrylate d'éthyl-2-hexyle, et
- une séquence intermédiaire constituée d'un polymère statistique méthacrylate de méthyle, acide acrylique et 15 acrylate d'éthyl-2-hexyle.

Selon une seconde variante de ce second mode de réalisation, le polymère selon l'invention peut comprendre :

- 20 - une première séquence de Tg comprise entre 20 et 40°C, par exemple ayant une Tg de 21 à 39°C, qui est un copolymère (acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle/acrylate d'éthyl-2 hexyle),
- une deuxième séquence de Tg inférieure ou égale à 25 20°C, par exemple allant de -65 à -35°C, qui est un homopolymère de méthacrylate de méthyle et
- une séquence intermédiaire qui est un copolymère statistique (acrylate d'isobornyle /méthacrylate d'isobutyle/acrylate d'éthyl-2 hexyle/méthacrylate de 30 méthyle).

Selon une troisième variante de ce second mode de réalisation, le polymère selon l'invention peut comprendre :

- une première séquence de Tg comprise entre 20 et 5 40°C, par exemple ayant une Tg de 21 à 39°C, qui est un copolymère (acrylate d'isobornyle/acrylate de méthyle/acide acrylique),
- une deuxième séquence de Tg isupérieure ou égale à 10 40°C, par exemple allant de 85 à 115°C, qui est un homopolymère d'acrylate d'isobornyle et
- une séquence intermédiaire qui est un copolymère statistique (acrylate d'isobornyle / acrylate de méthyle/acide acrylique).

15 La composition selon l'invention comprend généralement une phase grasse dans laquelle le polymère décrit ci-dessus est soluble, c'est-à-dire dans laquelle il forme une solution moléculaire, ou dans laquelle il est dispersible.

20 Ladite phase grasse représente, par exemple, de 0,5 à 80% en poids total de la composition, de préférence de 1 à 55% en poids et mieux encore de 1 à 25% en poids.

25 La composition comprend également avantageusement une phase aqueuse dans laquelle se trouve généralement l'agent tenseur, bien qu'il puisse en variante se trouver dans la phase grasse selon sa nature.

30 Il est entendu que ladite composition cosmétique comprendra également un milieu physiologiquement acceptable, c'est-à-dire un milieu

compatible avec les matières kératiniques, comme la peau, les cheveux, les cils, les sourcils et les ongles.

Ledit milieu physiologiquement acceptable 5 est généralement cosmétiquement acceptable, c'est-à-dire qu'il présente une odeur, une couleur et un toucher agréables, compatibles avec une utilisation cosmétique, et ne génère pas d'inconforts (picotements, tiraillements, rougeurs) susceptibles de détourner 10 l'utilisateur.

La phase grasse de la composition selon l'invention peut être notamment constituée de corps gras liquides à température ambiante (25°C en général) 15 et/ou de corps gras solides à température ambiante tels que les cires, les corps gras pâteux, les gommes et leurs mélanges. Ces corps gras peuvent être d'origine animale, végétale, minérale ou synthétique. Cette phase grasse peut en outre contenir des solvants organiques 20 lipophiles.

Comme corps gras liquides à température ambiante, appelés souvent huiles, utilisables selon l'invention, on peut citer : les huiles hydrocarbonées d'origine animale telles que le perhydrosqualène ; les 25 huiles hydrocarbonées végétales telles que les triglycérides liquides d'acides gras de 4 à 10 atomes de carbone comme les triglycérides des acide heptanoïque ou octanoïque, ou encore les huiles de tournesol, de maïs, de soja, de pépins de raisin, de 30 sésame, d'abricot, de macadamia, de ricin, d'avocat, les triglycérides des acides caprylique/caprique,

l'huile de jojoba, de beurre de karité ; les hydrocarbures linéaires ou ramifiés, d'origine minérale ou synthétique tels que l'isododécane, les huiles de paraffine et leurs dérivés, la vaseline, les 5 polydécènes, un polyisobutène hydrogéné tel que le parléam ; les esters et les éthers de synthèse notamment d'acides gras comme par exemple l'huile de Purcellin, le myristate d'isopropyle, le palmitate d'éthyl-2-hexyle, le stéarate d'octyl-2-dodécyle, 10 l'érucate d'octyl-2-dodécyle, l'isostéarate d'isostéaryl ; les esters hydroxylés comme l'isostéaryl lactate, l'octylhydroxystéarate, l'hydroxystéarate d'octyldodécyle, le dioctylmalate, le citrate de triisocétyle, des heptanoates, octanoates, décanoates 15 d'alcools gras ; des esters de polyol comme le dioctanoate de propylène glycol, le diheptanoate de néopentylglycol, le diisononanoate de diéthylèneglycol ; et les esters du pentaérythritol ; des alcools gras ayant de 8 à 26 atomes de carbone 20 comme l'octyldodécanol, le 2-butyloctanol, le 2-hexyldécanol, le 2-undécylpentadécanol, l'alcool oléique ; les huiles fluorées partiellement hydrocarbonées et/ou siliconées ; les huiles siliconées comme les polydiméthylsiloxanes (PDMS) volatiles ou 25 non, linéaires ou cycliques, liquides ou pâteux à température ambiante comme les cyclométhicones, les diméthicones, comportant éventuellement un groupement phényle, comme les phényl triméthicones, les phényltriméthylsiloxydiphényl siloxanes, les 30 diphenylméthyldiméthyl-trisiloxanes, les diphenyl

diméthicones, les phényl diméthicones, les polyméthylphényl siloxanes ; leurs mélanges.

Ces huiles peuvent être présentes en une teneur allant de 0,01 à 90%, et mieux de 0,1 à 85% en 5 poids, par rapport au poids total de la composition.

La composition selon l'invention peut également contenir des ingrédients couramment utilisés en cosmétique, tels que des agents épaississants, des 10 agents séquestrants, des parfums, des agents alcalinisants ou acidifiants, des conservateurs, des filtres solaires, des tensioactifs, des charges, des pigments et colorants, et leurs mélanges.

Elle peut également contenir des actifs 15 anti-âge à effet complémentaire aux polymères définis précédemment, tels qu'au moins un composé choisi parmi les agents desquamants, les agents hydratants, les agents stimulant la prolifération et/ou la différenciation des kératinocytes, les agents stimulant 20 la synthèse du collagène et/ou de l'élastine ou prévenant leur dégradation, les agents dépigmentants, les agents anti-glycation, les agents stimulant la synthèse de glycosaminoglycannes, les agents dermo-décontractants ou myorelaxants, les agents anti-oxydants et anti-radicalaires, et leurs mélanges. 25

Bien entendu, l'homme du métier veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires et/ou leur quantité, de manière telle que les 30 propriétés avantageuses de la composition correspondante selon l'invention ne soient pas ou

substantiellement pas altérées par l'adjonction envisagée.

La composition selon l'invention peut se 5 présenter notamment sous forme de suspension, de dispersion, de solution, de gel, d'émulsion, notamment émulsion huile-dans-eau (H/E) ou eau dans huile (E/H) ou multiple (E/H/E ou polyol/H/E ou H/E/H), sous forme de crème, de pâte, de mousse, de dispersion de 10 vésicules notamment de lipides ioniques ou non, de lotion biphasé ou multiphasé.

L'homme du métier pourra choisir la forme galénique appropriée, ainsi que sa méthode de préparation, sur la base de des connaissances générales, 15 en tenant compte d'une part de la nature des constituants utilisés, notamment de leur solubilité dans le support, et d'autre part de l'application envisagée pour la composition.

20 La présente invention a trait, selon un second objet à l'utilisation d'un polymère éthylénique tel que défini précédemment pour améliorer la rémanence de l'effet tenseur procuré par un agent tenseur.

25 La rémanence de l'effet tenseur est quantifiée par un test figurant dans la partie expérimentale de cette description.

30 Selon un troisième objet, la présente invention a trait à l'utilisation d'un polymère éthylénique tel que défini précédemment dans une composition cosmétique comprenant une dispersion aqueuse de particules colloïdales inorganiques, en

particulier de silice, pour prévenir le blanchiment de la peau.

Enfin, la présente invention a trait, selon 5 un quatrième objet, à un procédé de traitement cosmétique d'une peau ridée comprenant une étape consistant à appliquer sur ladite peau une composition telle définie précédemment.

L'application se fait selon les techniques 10 habituelles, par exemple par application de crèmes, de gels, de sérums, de lotions, sur la peau destinée à être traitée, en particulier la peau du contour de l'oeil. Dans le cadre de ce procédé, la composition peut être, par exemple, une composition de soin ou une 15 composition de maquillage, en particulier de fond de teint.

L'invention va maintenant être décrite en 20 référence aux exemples suivants donnés à titre illustratif et non limitatif.

EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS

Différentes polymères et formulations ont été préparées, incorporant des polymères tels que 25 définis ci-dessus en association avec des agents tenseurs, et testées afin de mettre en évidence l'amélioration de la rémanence de l'effet tenseur induit par l'utilisation de tels polymères dans ces compositions.

30 Avant de procéder à l'exposé détaillé des préparations de polymères et de formulations, nous

allons exposer un protocole permettant de quantifier la rémanence de l'effet tenseur induit par l'association polymère/agent tenseur susmentionné.

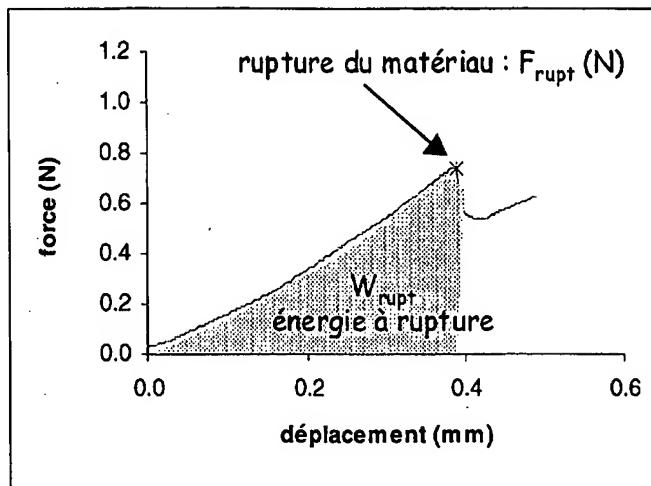
5 *Protocole de quantification de la rémanence de l'effet tenseur.

Principe du test

10 Les propriétés de rémanence que nous recherchons sont atteintes grâce à l'introduction de composés jouant le rôle de renfort, ces composés étant les polymères éthyléniques tels que définis ci-dessus. Le potentiel renforçateur des composés que nous 15 utilisons a été quantifié à partir de la mesure de la résistance à la rupture des matériaux (dans le cas présent une crème anti rides).

20 L'essai consiste à solliciter en compression jusqu'à rupture le matériau déposé en surface d'une mousse souple et déformable. L'utilisation de ce support en mousse permet d'imposer une importante déformation au matériau déposé en surface, et donc une quantification de sa résistance à 25 la rupture. La sollicitation mécanique en compression est exercée à l'aide d'un poinçon cylindrique de diamètre 1mm ; la vitesse de déplacement du poinçon étant de 0.1mm/s. L'essai est réalisé à l'aide d'un analyseur de texture TA-XT2i commercialisé par la 30 société Stable Micro System. Il est ainsi obtenu une courbe force F (en N) en fonction du déplacement d (en

mm) à partir de laquelle il est possible de déterminer le point de rupture du matériau :



Exemple de courbe Force en fonction du déplacement

5

Deux paramètres sont retenus pour quantifier la résistance à la rupture du matériau :

- ① F_{rupt} (N) : force à rupture
- 10 ② W_{rupt} (J/m^2) : énergie à rupture : surface sous la courbe $F=f(d)$ / surface du poinçon

Le substrat est constitué d'une mousse néoprène de 13 mm d'épaisseur. Le matériau (composition antirides) 15 est déposé sur ce substrat de façon à obtenir après un séchage de 24h un film d'une épaisseur de 15 à 30 μ m. Les dépôts ont été réalisés à l'aide d'un tireur de film déposant 650 μ m humide (c'est-à-dire avant séchage).

20

EXEMPLE COMPARATIF

Cet exemple illustre une composition cosmétique comprenant un agent tenseur sous forme d'une dispersion aqueuse de silice colloïdale (Cosmo S40), ladite composition étant dépourvue de polymère éthylénique conforme à la présente invention.

La composition est la suivante :

10

Constituants	Quantité
Stéarate de glycéryle et	2 g
Stéarate PEG-100	
Tartrate de dimyristyle et alcool cétéarylique et C ₁₂ - C ₁₅ -pareth-7 et PPG-25- laureth-25	1,50 g
Cyclohexasiloxane	10 g
Alcool stéarylique	1 g
Eau	66,75 g
Phénoxyéthanol	1 g
Séquestrant	0,05 g
Polyacrylamide (Hostacerin AMPS de Clariant)	0,40 g
Gomme de xanthane	0,20 g
Cosmo S40 (dispersion aqueuse de silice colloïdale)	17,10 g

La composition est préparée de la façon suivante :

La phase constituée de l'eau, du phénoxyéthanol, du séquestrant, et de la gomme de xanthane est chauffée à 75°C. On y incorpore ensuite le polymère épaississant (c'est-à-dire le polyacrylamide). Le mélange est agité jusqu'à obtention d'un gel homogène.

La phase constituée par le stéarate de glycéryle, le stéarate de PEG-100, le tartrate de dimyristyle, l'alcool cétéarylique, le C₁₂-C₁₅-pareth-7, le PPG-25-laureth-25, le cyclohexasiloxane et l'alcool stéarylique est chauffée à 75°C. Cette phase est ensuite incorporée à la phase précédente pour réaliser une émulsion. La dispersion aqueuse de silice colloïdale est ensuite incorporée dans l'émulsion à 40-45°C et l'agitation est maintenue jusqu'à refroidissement complet.

20 EXEMPLE 1.

Cet exemple illustre la préparation d'un polymère poly(acrylate d'isobornyle/méthacrylate de méthyle/acrylate d'éthyl-2 hexyle) et d'une composition comprenant ce polymère en association avec un agent tenser sous forme d'une dispersion aqueuse de silice colloïdale.

30 *Préparation du poly(acrylate d'isobornyle/méthacrylate de méthyle/acrylate d'éthyl-2 hexyle).

100 g d'isododécane sont introduits dans un réacteur de 1 litre, puis on augmente la température de façon à passer de la température ambiante (25°C) à 90°C en 1 heure.

5 On ajoute ensuite, à 90°C et en 1 heure, 150 g d'acrylate d'isobornyle, 60 g de méthacrylate de méthyle, 110 g d'isododécane et 1,8 g de 2.5- Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane (Trigonox® 141 d'Akzo Nobel).

10 Le mélange est maintenu 1 h 30 à 90°C.

On introduit ensuite au mélange précédent, toujours à 90°C et en 1 heure, 90 g d'acrylate d'éthyle-2 hexyle, 90 g d'isododécane et 1,2 g de 2.5- Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane.

15 Le mélange est maintenu 3 heures à 90°C, puis l'ensemble est refroidi.

On obtient une solution à 50% de matière active en polymère dans l'isododécane.

20 On obtient un polymère comprenant une première séquence ou bloc poly(acrylate d'isobornyle/méthacrylate de méthyle) ayant une Tg de 100°C, une deuxième séquence polyacrylate d'éthyl-2 hexyle ayant une Tg de - 70°C et une séquence 25 intermédiaire qui est un polymère statistique (acrylate d'isobornyle/méthacrylate de méthyle/acrylate d'éthyl-2 hexyle).

30 Ce polymère présente une masse moyenne en poids de 89 100 g/Mol et une masse moyenne en nombre de 21 300, soit un indice de polydispersité I de 4.19.

*Préparation de la composition.

La composition est la suivante :

5

Constituants	Quantité
Stéarate de glycéryle et Stéarate PEG-100	2 g
Tartrate de dimyristyle et alcool cétéarylique et C ₁₂ - C ₁₅ -pareth-7 et PPG-25- laureth-25	1,50 g
Cyclohexasiloxane	5 g
Alcool stéarylique	1 g
Eau	66,75 g
Phénoxyéthanol	1 g
Séquestrant	0,05 g
Polyacrylamide (Hostacerin AMPS de Clariant)	0,40 g
Gomme de xanthane	0,20 g
Cosmo S40 (dispersion aqueuse de silice colloïdale)	17,10 g
Polymère préparé ci-dessus	5 g

La composition de cet exemple est préparée de la même façon que celle de l'exemple comparatif ci-dessus, cette préparation comportant en outre l'incorporation du polymère préparé ci-dessus à 40-45°C 10 dans l'émulsion après l'introduction de la dispersion aqueuse de silice colloïdale.

EXEMPLE 2.

5 Cet exemple illustre la préparation d'un polymère poly(acrylate d'isobornyle/méthacrylate
d'isobornyle /acrylate d'éthyl-2 hexyle) et d'une composition comprenant ce polymère en association avec un agent tenseur sous forme d'une dispersion aqueuse de silice colloïdale.

10

*Préparation du poly(acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobornyle /acrylate d'éthyl-2 hexyle).

15 100 g d'isododécane sont introduits dans un réacteur de 1 litre, puis on augmente la température de façon à passer de la température ambiante (25°C) à 90°C en 1 heure.

20 On ajoute ensuite, à 90°C et en 1 heure, 105 g d'acrylate d'isobornyle, 105 g de méthacrylate d'isobornyle, 110 g d'isododécane et 1,8 g de 2.5-Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane (Trigonox® 141 d'Akzo Nobel).

Le mélange est maintenu 1 h 30 à 90°C.

25 On introduit ensuite au mélange précédent, toujours à 90°C et en 1 heure, 90 g d'acrylate d'éthyle-2 hexyle, 90 g d'isododécane et 1,2 g de 2.5-Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane.

Le mélange est maintenu 3 heures à 90°C, puis l'ensemble est refroidi.

30 On obtient une solution à 50% de matière active en polymère dans l'isododécane.

On obtient un polymère comprenant une première séquence ou bloc poly(acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobornyle) ayant une Tg de 5 110°C, une deuxième séquence polyacrylate d'éthyl-2 hexyle ayant une Tg de - 70°C et une séquence intermédiaire qui est un polymère statistique (acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobornyle/acrylate d'éthyl-2 hexyle).

10

Ce polymère présente une masse moyenne en poids de 103 900 g/Mol et une masse moyenne en nombre de 21 300, soit un indice de polydispersité I de 4.89.

15 *Préparation de la composition.

La composition est la suivante :

Constituants	Quantité
Stéarate de glycéryle et	2 g
Stéarate PEG-100	
Tartrate de dimyristyle et alcool cétéaryle et C ₁₂ -C ₁₅ - parenth-7 et PPG-25-laureth- 25	1,50 g
Cyclohexasiloxane	5 g
Alcool stéarylique	1 g
Eau	66,75 g
Phénoxyéthanol	1 g
Séquestrant	0,05 g
Polyacrylamide (Hostacerin	0,40 g

AMPS de Clariant)	
Gomme de xanthane	0,20 g
Cosmo S40 (dispersion aqueuse de silice colloïdale)	17,10 g
Polymère préparé ci-dessus	5 g

La composition de cet exemple est préparée de la même façon que celle de l'exemple comparatif ci-dessus, cette préparation comportant en outre 5 l'incorporation du polymère préparé ci-dessus à 40-45°C dans l'émulsion après l'introduction de la dispersion aqueuse de silice colloïdale.

10 EXEMPLE 3 : Mise en évidence de l'effet tenseur rémanent.

Le protocole de quantification de la rémanence de l'effet tenseur a été mis en œuvre pour les trois compositions de l'exemple comparatif, des 15 exemples 1 et 2.

Ce protocole vise à quantifier le potentiel renforçateur des polymères de l'exemple 1 et de l'exemple 2 (dans l'isododécane) une fois introduits dans une composition anti rides.

20

25

Composition	F_{rupt} (N)	W_{rupt} (J/m ²)
Exemple comparatif	0.18±0.02	19±3
Exemple 1 (silice CS40 7% + 2.5% de polymère)	0.29±0.01	83±9
Exemple 2 (silice CS40 7% + 2.5% de polymère)	0.34±0.01	98±5

Ces résultats mettent en évidence le rôle renforçateur des 2 polymères étudiés en présence d'un agent tenseur. Ce rôle de renfort s'illustrant par une augmentation de la force et de l'énergie à rupture.

EXEMPLE 4 : Effet sur le blanchiment de la peau.

10 Les compositions cosmétiques correspondant à l'exemple comparatif et l'exemple 2 ci-dessus ont été étalées à l'aide d'un tire-film mécanique sur une carte de contraste (Prufkarte type 24/5-250 cm²) commercialisée par la société Erichsen (épaisseur du film : 30 µm).

15 On a ensuite séché les compositions pendant 3 heures à une température de 20°C et des photographies des zones traitées ont été prises.

On a remarqué dans le cas de la composition de l'exemple comparatif l'apparition de dépôts blancs

20 inesthétiques sur la zone traitée. Dans le cas de la composition de l'exemple 2 selon l'invention, de tels dépôts inesthétiques sont absents.

REFERENCES CITEES

- [1] FR-A-2 758 083 ;
- [2] US-6,139,322 ;
- 5 [3] US-6,465,001 ;
- [4] US-5,349,003 ;
- [5] EP-1 038 519 ;
- [6] FR-2 819 429 ;
- [7] Food Gels, Peter Harris, Elsevier 1989, Chap. 3 ;
- 10 [8] Food Gels, Peter Harris, Elsevier 1989, Chap. 1 ;
- [9] Food Gels, Peter Harris, Elsevier 1989, Chap. 6 ;
- [10] FR-2 829 025 ;
- [11] Kirk-Othmer Encyclopedia Of Chemical Technology,
3^{ème} édition, volume 21, p.492-507, Wiley
15 Interscience, 1983.

REVENDICATIONS

1. Composition cosmétique comprenant dans un milieu physiologiquement acceptable:
 - au moins un agent tenseur, ledit agent tenseur étant présent en une teneur allant de 0,01 à 20 % du poids total de la composition;
 - au moins un polymère éthylénique séquencé linéaire filmogène non élastomère et non hydrosoluble, ledit polymère étant présent en une teneur allant de 0,01 à 20 % du poids total de la composition.
2. Composition cosmétique selon la revendication 1, ladite composition étant une composition antirides.
3. Composition cosmétique selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle l'agent tenseur est un agent produisant à une concentration de 7% dans l'eau une rétraction du *stratum corneum* isolé, mesuré avec un extensomètre, de plus de 1% et de préférence supérieure à 1,5% à 30°C et sous une humidité relative de 40%.
4. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans laquelle l'agent tenseur est présent dans la composition en une teneur allant de 1% à 10% du poids total de la composition.
- 30 5. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans

laquelle l'agent tensioactif est choisi parmi les polymères synthétiques, les polymères d'origine naturelle, les silicates mixtes, les microparticules de cire, les particules colloïdales de charges inorganiques et les 5 mélanges de ceux-ci.

6. Composition cosmétique selon la revendication 5, dans laquelle les polymères synthétiques sont choisis parmi les polymères et 10 copolymères de polyuréthane, les polymères et copolymères acryliques, les polymères d'acide isophthalique sulfoné, les polymères siliconés greffés, les polymères hydrosolubles ou hydrodispersibles comprenant des unités hydrosolubles ou 15 hydrodispersibles et des unités à LCST et les mélanges de ceux-ci.

7. Composition cosmétique selon la revendication 5, dans laquelle les polymères d'origine 20 naturelle sont choisis parmi les protéines végétales et hydrolysats de protéines végétales, les polysaccharides d'origine végétale éventuellement sous forme de microgels, les latex d'origine végétale et les mélanges de ceux-ci.

25

8. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans laquelle le polymère éthylénique est présent en une teneur allant de 1 à 10% du poids total de la composition.

30

9. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle ledit polymère éthylénique séquencé comprend au moins une première séquence et au moins une deuxième 5 séquence incompatibles l'une avec l'autre et de températures de transition vitreuse (T_g) différentes, lesdites première et deuxième séquences étant reliées entre elles par un segment intermédiaire comprenant au moins un monomère constitutif de la première séquence 10 et au moins un monomère constitutif de la deuxième séquence, ledit polymère ayant un indice de polydispersité I supérieur à 2.

10. Composition cosmétique selon la 15 revendication 9, dans laquelle le polymère a un indice de polydispersité supérieur ou égal à 2,5, de préférence supérieur ou égal à 2,8.

11. Composition cosmétique selon la 20 revendication 10, dans laquelle le polymère a un indice de polydispersité allant de 2,8 à 6.

12. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans 25 laquelle le polymère présente une masse moyenne en poids (M_w) inférieure ou égale à 300 000.

13. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans 30 laquelle le polymère présente une masse moyenne en

poids (Mw) va de 35 000 à 200 000, et mieux de 45 000 à 150 000.

14. Composition cosmétique selon l'une
5 quelconque des revendications précédentes, dans
laquelle le polymère présente une masse moyenne en
nombre (Mn) inférieure ou égale à 70000.

15. Composition cosmétique selon l'une
10 quelconque des revendications précédentes, dans
laquelle le polymère présente une masse moyenne en
nombre (Mn) allant de 10 000 à 60 000, et mieux de 12
000 à 50 000.

16. Composition cosmétique selon l'une
quelconque des revendications 9 à 11, dans laquelle
l'écart de température entre les températures de
transition vitreuse (Tg) des première et deuxième
séquences est supérieur à 20°C, de préférence supérieur
20 à 30°C et mieux supérieur à 40°C.

17. Composition cosmétique selon l'une
quelconque des revendications 9 à 11 et 16, dans
laquelle la première séquence est choisie parmi :
25 a) une séquence ayant une Tg supérieure ou égale à
40°C,
b) une séquence ayant une Tg inférieure ou égale à
20°C,
c) une séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C,
30 et la deuxième séquence choisie dans une catégorie a),
b) ou c) différente de la première séquence.

18. Composition cosmétique selon la revendication 17, dans laquelle la séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C a une Tg allant de 40°C à 5 150°C.

19. Composition cosmétique selon la revendication 17 ou 18, dans laquelle la séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C est un homopolymère ou un 10 copolymère.

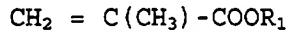
20. Composition cosmétique selon la revendication 19, dans laquelle la séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C, lorsqu'elle est un 15 homopolymère, est issue de monomères, qui sont tel(s) que les homopolymères préparés à partir de ces monomères ont des températures de transition vitreuse supérieures ou égales à 40°C.

20 21. Composition cosmétique selon la revendication 19, dans laquelle la séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C, lorsqu'elle est un 25 copolymère, est issue en totalité ou en partie de un ou de plusieurs monomères, dont la nature et la concentration sont choisies de façon à ce que la Tg du copolymère résultant soit supérieure ou égale à 40°C.

30 22. Composition cosmétique selon la revendication 20 ou 21, dans laquelle les monomères dont les homopolymères ont des températures de

transition vitreuse supérieures ou égales à 40°C sont choisis parmi les monomères suivants :

-les méthacrylates de formule



5 dans laquelle R_1 représente un groupe alkyle non substitué, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 4 atomes de carbone, tel qu'un groupe méthyle, éthyle, propyle ou isobutyle ou R_1 représente un groupe cycloalkyle en C_4 à C_{12} ,

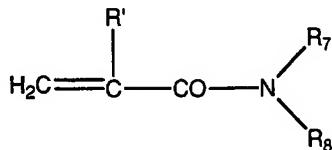
10

- les acrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{CH-COOR}_2$

dans laquelle R_2 représente un groupe cycloalkyle en C_4 à C_{12} tel que l'acrylate d'isobornyle ou un groupe tertio butyle,

15

- les (méth)acrylamides de formule :



20 dans laquelle R_7 et R_8 identiques ou différents représentent chacun un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1 à C_{12} linéaire ou ramifié, tel qu'un groupe n-butyle, t-butyle, isopropyle, isohexyle, isooctyle, ou isononyle ; ou R_7 représente H et R_8 représente un groupement 1,1-diméthyl-3-oxobutyl, et R' désigne H ou méthyle ;

25 - et leurs mélanges.

23. Composition cosmétique selon la revendication 22, dans laquelle les monomères dont les homopolymères ont des températures de transition vitreuse supérieures ou égales à 40°C sont choisis 5 parmi le méthacrylate de méthyle, le (méth)acrylate d'isobutyle, le (méth)acrylate d'isobornyle et leurs mélanges.

24. Composition cosmétique selon la 10 revendication 17, dans laquelle la deuxième séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C est un homopolymère ou un copolymère.

25. Composition cosmétique selon la 15 revendication 24, dans laquelle la séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C, lorsqu'elle est un homopolymère, est issue de monomères, qui sont tel(s) que les homopolymères préparés à partir de ces monomères ont des températures de transition vitreuse 20 inférieures ou égales à 20°C.

26. Composition cosmétique selon la revendication 24, dans laquelle la séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C, lorsqu'elle est un 25 copolymère, est issue en totalité ou en partie de un ou de plusieurs monomères, dont la nature et la concentration sont choisis de façon que la Tg du copolymère résultant soit inférieure ou égale à 20°C.

30 27. Composition cosmétique selon les revendications 24 ou 25, dans laquelle les monomères

dont les homopolymères ont des températures de transition vitreuse inférieures ou égales à 20°C sont choisis parmi les monomères suivants :

- les acrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{CHCOOR}_3$,

5 R_3 représentant un groupe alkyle en C_1 à C_{12} , linéaire ou ramifié, à l'exception du groupe tertiobutyle, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S, ledit groupe alkyle pouvant en outre être éventuellement 10 substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle et les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), ou R_3 représente un groupe alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_{12}\text{-O-POE}$ (polyoxyéthylène avec répétition du motif oxyéthylène de 5 à 30 fois), tel qu'un groupe méthoxy- 15 POE, ou R_3 représente un groupement polyoxyéthyléné comprenant de 5 à 30 motifs d'oxyde d'éthylène ;

- les méthacrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{COOR}_4$,

20 R_4 représentant un groupe alkyle en C_6 à C_{12} linéaire ou ramifié, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N et S, ledit groupe alkyle pouvant en outre être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle et les 25 atomes d'halogène (Cl, Br, I, F) ;

- les esters de vinyle de formule $\text{R}_5\text{-CO-O-CH} = \text{CH}_2$

où R_5 représente un groupe alkyle en C_4 à C_{12} linéaire ou ramifié ;

30

- les éthers de vinyle et d'alkyle en C_4 à C_{12} ;

- les N-alkyl en C₄ à C₁₂ acrylamides, tels que le N-octylacrylamide,

5 - et leurs mélanges.

28. Composition cosmétique selon la revendication 27, dans laquelle les monomères dont les homopolymères ont des températures de transition 10 vitreuse inférieures ou égales à 20°C sont choisis parmi les acrylates d'alkyle dont la chaîne alkyle comprend de 1 à 10 atomes de carbone, à l'exception du groupe tertiobutyle.

15 29. Composition cosmétique selon la revendication 17, dans laquelle la séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C est un homopolymère ou copolymère.

20 30. Composition cosmétique selon la revendication 29, dans laquelle la séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C, lorsqu'elle est un homopolymère, est issue de monomères (ou monomère principaux), qui sont tel(s) que les homopolymères 25 préparés à partir de ces monomères ont des températures de transition vitreuse comprises entre 20 et 40°C.

31. Composition cosmétique selon la revendication 29, dans laquelle la séquence ayant une 30 Tg comprise entre 20 et 40°C, lorsqu'elle est un copolymère, est issue en totalité ou en partie de un ou

de plusieurs monomères (ou monomère principaux), dont la nature et la concentration sont choisis de telle sorte que la Tg du copolymère résultant soit comprise entre 20 et 40°C.

5

32. Composition cosmétique selon la revendication 29, 30 ou 31, dans laquelle les monomères dont l'homopolymère a une température de transition vitreuse comprise entre 20 et 40°C sont choisis parmi 10 le méthacrylate de n-butyle, l'acrylate de cyclodécyle, l'acrylate de néopentyle, l'isodécylacrylamide et leurs mélanges.

33. Composition cosmétique selon la 15 revendication 17, dans laquelle la première séquence et/ou la deuxième séquence comprend au moins un monomère additionnel.

34. Composition cosmétique selon la 20 revendication 33, dans laquelle le monomère additionnel est choisi parmi les monomères hydrophiles, les monomères à insaturation éthylénique comprenant un ou plusieurs atomes de silicium et leurs mélanges.

25 35. Composition cosmétique selon la revendication 33 ou 34, dans laquelle le monomère additionnel est choisi parmi :
-les monomères à insaturation(s) éthylénique(s) comprenant un ou plusieurs atomes de silicium ;

- les monomères à insaturation(s) éthylénique(s) comprenant au moins une fonction acide carboxylique ou sulfonique ;
- les monomères à insaturation(s) éthylénique(s) 5 comprenant au moins une fonction amine tertiaire ;
- les méthacrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{COOR}_6$ dans laquelle R_6 représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 4 atomes de carbone, ledit groupe alkyle étant substitué par un ou plusieurs 10 substituants choisis parmi les groupes hydroxyle et les atomes d'halogènes (Cl, Br, I, F) ;
- les méthacrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{COOR}_9$, R_9 représentant un groupe alkyle en C_6 à C_{12} linéaire ou ramifié, dans lequel se trouve(nt) éventuellement 15 intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N et S, ledit groupe alkyle étant substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle et les atomes d'halogènes (Cl, Br, I, F) ;
- les acrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{CHCOOR}_{10}$, 20 R_{10} représentant un groupe alkyle en C_1 à C_{12} linéaire ou ramifié substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle et les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), tel que l'acrylate de 2-hydroxypropyle et l'acrylate de 2-hydroxyéthyle, ou R_{10} 25 représente un alkyle en C_1 à C_{12} -O-POE (polyoxyéthylène) avec répétition du motif oxyéthylène de 5 à 30 fois, par exemple méthoxy-POE, ou R_{10} représente un groupement polyoxyéthyléné comprenant de 5 à 30 motifs d'oxyde d'éthylène.

36. Composition cosmétique selon la revendication 17, dans laquelle ledit polymère éthylénique séquencé comprend une première séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C, et une 5 deuxième séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C.

37. Composition cosmétique selon la revendication 36, dans laquelle la première séquence 10 ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C est un copolymère issu de monomères qui sont tels que l'homopolymère préparé à partir de ces monomères a une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C.

15

38. Composition cosmétique selon la revendication 36 et 37, dans laquelle la deuxième séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C est un homopolymère issu de monomères qui sont tel(s) que 20 l'homopolymère préparé à partir de ces monomères a une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C.

39. Composition cosmétique selon l'une 25 quelconque des revendications 36 à 38, dans laquelle la proportion de la séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C va de 20 à 90% en poids du polymère, mieux de 30 à 80% et encore mieux de 50 à 70%.

30

40. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 36 à 39, dans laquelle la

proportion de la séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C va de 5 à 75% en poids du polymère, de préférence de 15 à 50% et mieux de 25 à 45%.

5 41. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 36 à 40, dans laquelle le polymère comprend :

- une première séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple ayant une Tg allant de 70 à 110°C,
- 10 qui est un copolymère (méthacrylate de méthyle / acide acrylique),
- une deuxième séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple allant de 0 à 20°C, qui est un homopolymère d'acrylate de méthyle et
- 15 - une séquence intermédiaire qui est un copolymère (méthacrylate de méthyle/acide acrylique/acrylate de méthyle).

20 42. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 36 à 40, dans laquelle le polymère comprend :

- une première séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple allant de 70 à 100°C, qui est un copolymère (méthacrylate de méthyle/acide acrylique/méthacrylate de trifluoroéthyle),
- 25 - une deuxième séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple allant de 0 à 20°C, qui est un homopolymère d'acrylate de méthyle et
- une séquence intermédiaire qui est un copolymère
- 30 statistique (méthacrylate de méthyle/acide

acrylique/acrylate de méthyle/méthacrylate de trifluoroéthyle).

43. Composition cosmétique selon l'une 5 quelconque des revendications 36 à 40, dans laquelle le polymère comprend :

- une première séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple allant de 85 à 115°C, qui est un copolymère (acrylate d'isobornyle/méthacrylate 10 d'isobutyle),
- une deuxième séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple allant de -85 à -55°C, qui est un homopolymère d'acrylate d'éthyl-2 hexyle et
- une séquence intermédiaire qui est un copolymère 15 statistique (acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle/acrylate d'éthyl-2 hexyle).

44. Composition cosmétique selon l'une 20 quelconque des revendications 36 à 40, dans laquelle le polymère comprend :

- une première séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple allant de 85 à 115°C, qui est un copolymère (acrylate d'isobornyle/méthacrylate de 25 méthyle),
- une deuxième séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple allant de -85 à -55°C, qui est un homopolymère d'acrylate d'éthyl-2 hexyle et
- une séquence intermédiaire qui est un copolymère 30 statistique (acrylate d'isobornyle/méthacrylate de méthyle/acrylate d'éthyl-2 hexyle).

45. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 36 à 40, dans laquelle le polymère comprend :

- une première séquence de Tg supérieure ou égale à 5 40°C, par exemple allant de 95 à 125°C, qui est un copolymère (acrylate d'isobornyle / méthacrylate d'isobornyle),
- une deuxième séquence de Tg inférieure ou égale à 10 20°C, par exemple allant de -85 à -55°C, qui est un homopolymère d'acrylate d'éthyl-2 hexyle et
- une séquence intermédiaire qui est un copolymère statistique (acrylate d'isobornyle/ méthacrylate d'isobornyle/ acrylate d'éthyl-2 hexyle).

15 46. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 36 à 40, dans laquelle le polymère comprend :

- une première séquence de Tg supérieure ou égale à 20 40°C, par exemple allant de 85 à 115°C, qui est un copolymère (méthacrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle),
- une deuxième séquence de Tg inférieure ou égale à 25 20°C, par exemple allant de -35 à -5°C, qui est un homopolymère d'acrylate d'isobutyle et
- une séquence intermédiaire qui est un copolymère statistique (méthacrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle/acrylate d'isobutyle).

30 47. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 36 à 40, dans laquelle le polymère comprend :

- une première séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple allant de 95 à 125°C, qui est un copolymère (acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobornyle),

5 - une deuxième séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple allant de -35 à -5°C, qui est un homopolymère d'acrylate d'isobutyle et

- une séquence intermédiaire qui est un copolymère statistique (acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobornyle/acrylate d'isobutyle).

10

48. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 36 à 40, dans laquelle le polymère comprend :

15 - une première séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple allant de 60 à 90°C, qui est un copolymère (acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle),

- une deuxième séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple allant de -35 à -5°C, qui est un homopolymère d'acrylate d'isobutyle et

20 - une séquence intermédiaire qui est un copolymère statistique (acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle/acrylate d'isobutyle).

25

49. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 36 à 40, dans laquelle :

- le polymère éthylénique comporte une première séquence ou bloc poly(acrylate d'isobornyle/méthacrylate de méthyle) ayant une Tg de 100°C, une deuxième séquence poly(acrylate d'éthyl-2

30

hexyle) ayant une Tg de - 70°C et une séquence intermédiaire qui est un polymère statistique (acrylate d'isobornyle/méthacrylate de méthyle/acrylate d'éthyl-2 hexyle) ; et

5 -l'agent tenseur est une dispersion aqueuse de silice colloïdale.

50. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 36 à 40, dans laquelle :

10 - le polymère éthéylénique comprend une première séquence ou bloc poly(acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobornyle) ayant une Tg de 110°C, une deuxième séquence poly(acrylate d'éthyl-2 hexyle) ayant une Tg de - 70°C et une séquence 15 intermédiaire qui est un polymère statistique (acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobornyle/acrylate d'éthyl-2 hexyle) ;
- l'agent tenseur est une dispersion aqueuse de silice colloïdale.

20

51. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle ladite composition comprend une phase grasse.

25 52. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle ladite composition comprend une phase aqueuse.

30 53. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications précédentes, se présentant sous forme d'émulsion.

54. Utilisation d'un polymère éthylénique tel que défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 48 pour améliorer la rémanence de 5 l'effet tenseur procuré par un agent tenseur tel que défini selon l'une quelconque des revendications 3 à 7.

55. Utilisation d'un polymère éthylénique tel que défini selon l'une quelconque des 10 revendications 1 à 48 dans une composition cosmétique comprenant une dispersion aqueuse de particules colloïdales inorganiques, en particulier de silice, pour prévenir le blanchiment de la peau.

15 56. Procédé cosmétique de traitement d'une peau ridée comprenant une étape consistant à appliquer sur ladite peau une composition telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 53.

20 57. Procédé cosmétique selon la revendication 56, dans lequel la composition est appliquée sur le contour de l'œil.

25 58. Procédé selon la revendication 56 ou 57, dans lequel la composition est une composition de soin ou une composition de maquillage.


**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement national

FA 639032
FR 0311338

établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	1-54, 56-58 1-53 1-53 1-53 1-53 1-53 1-53	A61K7/48 A61K			
X	EP 1 043 345 A (OREAL) 11 octobre 2000 (2000-10-11) * alinéas [0001]-[0006], [0013], [0014], [0019], [0024], [0038]-[0043], [0047], [0066]-[0074] * ---					
X	FR 2 809 306 A (OREAL) 30 novembre 2001 (2001-11-30) * revendications 1-23,26,27 * * page 13, ligne 13 - page 14, ligne 34 * ---					
X	FR 2 832 720 A (OREAL) 30 mai 2003 (2003-05-30) * revendications 1-39,41,47 * * page 31, ligne 15 - page 32, ligne 10 * * page 32, ligne 16 - page 33, ligne 18 * * page 33, ligne 22 - page 34, ligne 20 * ---					
X	EP 1 279 398 A (OREAL) 29 janvier 2003 (2003-01-29) * alinéas [0043], [0060], [0067], [0070] ; revendications 1-22 * ---					
E	EP 1 366 744 A (OREAL) 3 décembre 2003 (2003-12-03) * revendications 1-20 * ---					
E	EP 1 411 069 A (OREAL) 21 avril 2004 (2004-04-21) * le document en entier * ---					
E	EP 1 366 741 A (OREAL) 3 décembre 2003 (2003-12-03) * revendications 1-16; exemples * -----					
Date d'achèvement de la recherche		Examinateur				
14 mai 2004		Krattinger, B				
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS						
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrrière-plan technologique O : divulgation non écrite P : document intercalaire						
T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant						

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0311338 FA 639032

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **14-05-2004**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1043345	A	11-10-2000	FR AT CA DE EP JP JP US	2791988 A1 248870 T 2304389 A1 60004913 D1 1043345 A1 3362784 B2 2000319326 A 6692733 B1	13-10-2000 15-09-2003 06-10-2000 09-10-2003 11-10-2000 07-01-2003 21-11-2000 17-02-2004
FR 2809306	A	30-11-2001	FR AU AU BR CA CN EP WO HU JP RU US	2809306 A1 766061 B2 6245401 A 0106661 A 2377854 A1 1380828 T 1283698 A1 0189470 A1 0302198 A2 2003534264 T 2223742 C2 2002115780 A1	30-11-2001 09-10-2003 03-12-2001 02-04-2002 29-11-2001 20-11-2002 19-02-2003 29-11-2001 28-10-2003 18-11-2003 20-02-2004 22-08-2002
FR 2832720	A	30-05-2003	FR WO	2832720 A1 03046033 A1	30-05-2003 05-06-2003
EP 1279398	A	29-01-2003	FR CN EP JP US	2827514 A1 1397265 A 1279398 A2 2003073222 A 2003059392 A1	24-01-2003 19-02-2003 29-01-2003 12-03-2003 27-03-2003
EP 1366744	A	03-12-2003	FR EP JP US	2840209 A1 1366744 A1 2004002432 A 2004009136 A1	05-12-2003 03-12-2003 08-01-2004 15-01-2004
EP 1411069	A	21-04-2004	EP WO WO WO WO WO WO WO WO WO	1411069 A2 2004028492 A2 2004028493 A2 2004028488 A2 2004028489 A2 2004028490 A2 2004028491 A2 2004028494 A2 2004028485 A2 2004028486 A2	21-04-2004 08-04-2004 08-04-2004 08-04-2004 08-04-2004 08-04-2004 08-04-2004 08-04-2004 08-04-2004

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0311338 FA 639032**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **14-05-2004**
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
EP 1411069 A	WO	2004028487	A2	08-04-2004
EP 1366741 A 03-12-2003	FR	2840205	A1	05-12-2003
	EP	1366741	A1	03-12-2003
	JP	2004002435	A	08-01-2004
	US	2004039101	A1	26-02-2004